

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119485  
(43)Date of publication of application : 25.04.2000

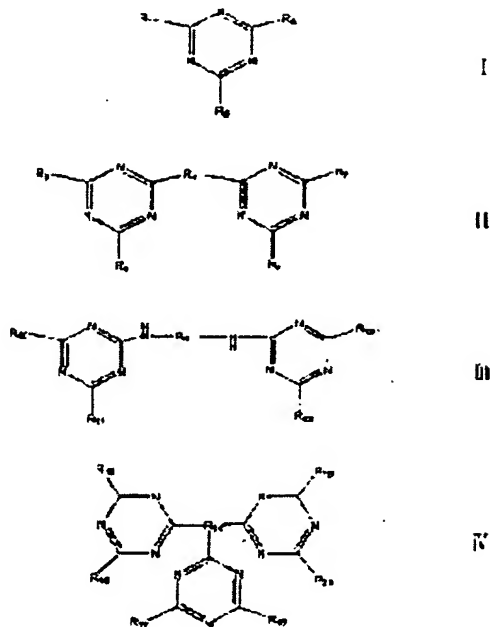
(51)Int.Cl. C08L 59/00  
C08K 5/3492

(21)Application number : 10-290187 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD  
(22)Date of filing : 13.10.1998 (72)Inventor : TOKI MAKOTO  
OKA MIKIO

(54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyacetal resin composition for improving mold deposit resistance and molding surface appearance thereof at the same time by adding a triazine derivative and a compound comprising the triazine derivative and cyanuric acid to a polyacetal resin.  
SOLUTION: Triazine derivatives represented by formulas I-IV (wherein R1-R3, R5-R8, R10-R13 and R15-R20 are each H, halogen, hydroxy, alkyl, alkoxy, aryl, amino or substituted amino, and at least one thereof is amino or substituted amino; R4, R9 and R14 are each a 1-10C hydrocarbon) are used. As a compound comprising the triazine derivatives and cyanuric acid, the compound containing 0.01-3 pts.wt. of the cyanuric acid is used, and the sum of loads of the compound and the triazine derivatives are usually 0.01-6 pts.wt. per 100 pts.wt. of a polyacetal resin. A weight ratio of the triazine derivatives to the compound comprising the triazine derivatives and cyanuric acid is usually 0.0005-300.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

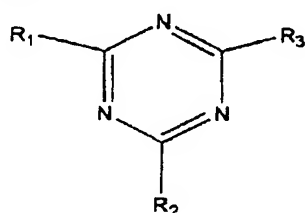
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The polyacetal resin constituent which comes to add the compound which becomes polyacetal resin from at least one or more sorts, and the (C) above-mentioned triazine derivative and cyanuric acid of the triazine derivative expressed with the (B) following general formula (I), (II), (III), and (IV).

[Formula 1]

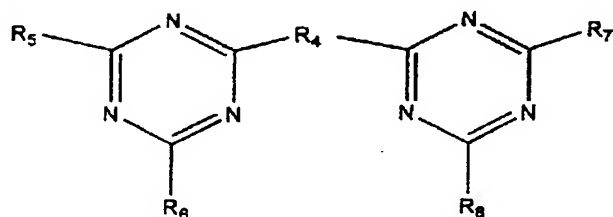
一般式 (I)



(R1, R2, and R3 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

[Formula 2]

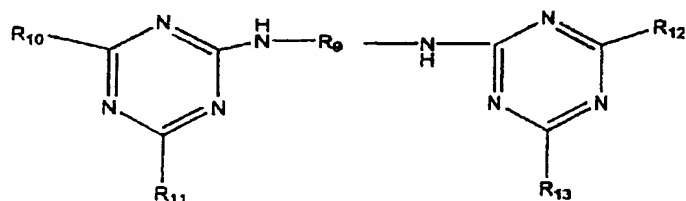
一般式 (II)



(R4 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) R5, R6, and R7 And R8 means a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

[Formula 3]

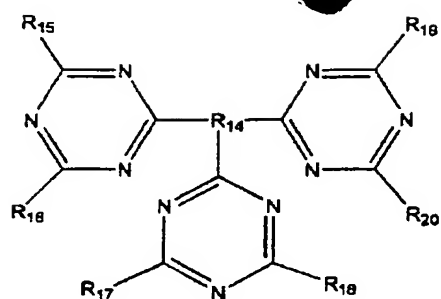
一般式 (III)



(R9 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) R10, R11, R12, and R13 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

[Formula 4]

一般式 (IV)



(R14 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) Meaning R15, R16, R17, R18, R19 and R20 hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

[Claim 2] triazine — a derivative — (— B —) — triazine — a derivative — cyanuric acid — from — becoming — a compound — (— C —) — weight — a ratio — {— (— B —) — / — (— C —) —} — 0.0005 — 300 — it is — being according to claim 1 — polyacetal resin — a constituent .

[Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose total addition of the compound (C) which consists of a triazine derivative (B), a triazine derivative, and cyanuric acid to the polyacetal resin 100 weight section is 0.01 — 6 weight section.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyacetal resin constituent which improved the mold-proof deposit nature of a polyacetal resin constituent, and the appearance nature of a cast.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyacetal resin is excellent in the balance of a mechanical strength, chemical resistance, and sliding nature, and since the workability is easy, as typical engineering plastics, centering on the mechanism element of an electrical machinery and apparatus or an electrical machinery and apparatus, autoparts, and other mechanism elements, continues broadly and is used. The environment of polyacetal resin which the field of the invention follows on expanding in recent years, and is used is also various, and much more amelioration of the engine performance as the ingredient is desired. On the other hand, an improvement of the percent defective by the improvement in the productivity by amelioration of the mold-proof deposit nature aiming at a cost cut and amelioration of cast appearance nature is desired eagerly.

[0003] It is well-known to add a triazine derivative in order to improve the thermal stability of polyacetal resin. For example, adding a triazine derivative in order to improve the heat-resistant stability of polyacetal resin is indicated by JP,40-21148,B. However, while a triazine derivative is an additive effective in heat-resistant stability amelioration of polyacetal resin, when continuous molding of the polyacetal resin constituent which added the triazine derivative since compatibility was scarce is carried out to polyacetal resin, it becomes the cause (mold-proof deposit nature aggravation) by which this triazine derivative adheres to metal mold, or a triazine derivative carries out bleeding to a mold-goods front face, and it causes the trouble which gets worse remarkably the appearance on the front face of mold goods.

[0004] Therefore, it is proposed about the approach (JP,4-61901,B) of combining a triazine derivative and a metal content compound, and the addition approach (JP,2-80416,A) of a triazine derivative in order to improve the mold-proof deposit nature of the polyacetal resin constituent which added the triazine derivative. However, although the improvement effect of mold-proof deposit nature is accepted, it cannot say that it is enough, and the appearance nature amelioration effectiveness of the mold goods which are another purpose of this application is not accepted.

[0005] On the other hand, the approach (JP,6-192540,A) of adding a cyanuric acid melamine is proposed in order to improve the stabilization of polyacetal resin. However, when the compound which becomes polyacetal resin from a triazine derivative and cyanuric acid is added, polyacetal resin cannot decompose within an injection molding machine by the cyanuric acid which exists in the compound which consists of this triazine derivative and cyanuric acid, and it cannot fabricate to stability for a long time, and the appearance nature on the front face of mold goods is got worse remarkably.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is adding the compound which becomes polyacetal resin from a triazine derivative, a triazine derivative, and cyanuric acid to polyacetal resin, and offers the polyacetal resin constituent which improved mold-proof deposit nature and the appearance nature on the front face of a cast to coincidence.

[0007]

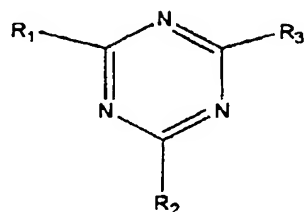
[A means to solve a technical problem] At least one or more sorts of a triazine derivative also unexpectedly expressed with the (B) following general formula (I), (II), (III), and (IV) to (A) polyacetal resin as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem. (C) by adding the compound which consists of the above-mentioned triazine derivative and cyanuric acid in case fabrication of the mechanism element of an electrical machinery and apparatus or electronic equipment, autoparts, and the other mechanism elements is carried out, the polyacetal resin constituent which improved

important mold-proof deposit nature and the appearance nature on the front face of a cast is offered.

[0008]

[Formula 5]

一般式 (I)

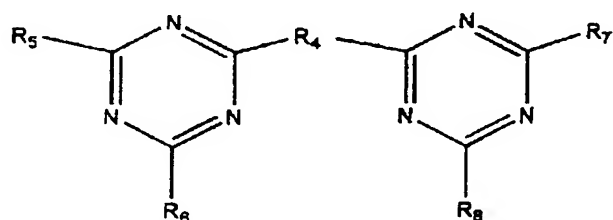


(R1, R2, and R3 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

[0009]

[Formula 6]

一般式 (II)

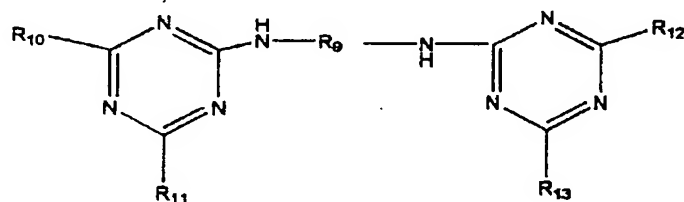


(R4 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) R5, R6, and R7 And R8 means a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

[0010]

[Formula 7]

一般式 (III)

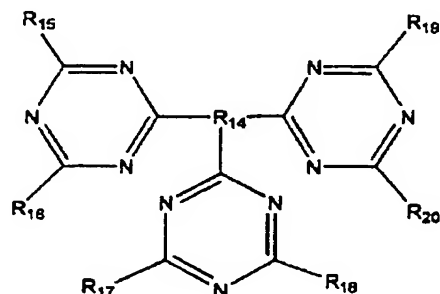


(R9 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) R10, R11, R12, and R13 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

[0011]

[Formula 8]

一般式 (IV)



(R14 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) Meaning R15, R16, R17, R18, R19 and R20 hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino

group, or the permutation amino group, at least one of them is an amino group or a permutation amino group. [0012] Hereafter, the configuration of this invention is stated to a detail. With the polyacetal resin as used in the field of this invention, manufactured annular oligomer, such as a formaldehyde monomer, its trimer (trioxane), or a tetramer (tetra-oxane), as a raw material. The polyoxymethylene homopolymer obtained by performing end stabilization to the oxy-methylene homopolymer which consists of an oxy-methylene unit substantially, And the ethylene oxide added 10-500 ppm in the above-mentioned raw material and the hindered phenolic antioxidant, Propylene oxide, epichlorohydrin, 1, 3-dioxolane, Were manufactured from annular formals, such as a formal of 1,4-butanediol and a glycol, and a formal of diethylene glycol, etc. The polyoxymethylene copolymer which contains the oxy-alkylene unit of carbon numbers 2-8 0.1 to 20% of the weight and which was obtained by performing end stabilizing treatment of an oxy-methylene-oxy-alkylene copolymer can be mentioned.

[0013] Moreover, the polyacetal resin in this invention may be an oxy-methylene system block copolymer like the block polymer which the oxy-methylene-oxy-alkylene copolymer which consists of a chain of the branched structure is sufficient as, and consists a polyoxymethylene (POM) block of less than 50 % of the weight of polymer blocks which are [ unit / 50 % of the weight or more and / of oxy-methylene / repeat ] different in POM included 50% of the weight or more.

[0014] The ethylene oxide which is a comonomer, propylene oxide, epichlorohydrin, As a hindered phenolic antioxidant which can be added to 1, 3-dioxolane, and 1,4-butanediol n-octadecyl -3 -(3', 5' - G t-butyl -4'-hydroxyphenyl)- Propionate, n-octadecyl -3 -(3'-methyl-5' -t-butyl -4'-hydroxyphenyl)- Propionate, n-tetradecyl -3 -(3', 5' - G t-butyl -4'-hydroxyphenyl)- Propionate, 1,6-hexanediol-screw - [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate], 1,4-butanediol-screw - [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate], Triethylene glycol-screw-[3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)-propionate] and tetrakis [methylene-3-(3', 5' - G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate] methane, [0015] 3, 9-screw [2-{3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy}-1 and 1-dimethyl ethyl]-2, 4 and 8, 10-tetraoxaspiro (5 5) undecane, An N and N'-bis-3-(3', 5' - G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionyl hexamethylenediamine, N and N'-tetramethylen-bis-3-(3'-methyl-5' -t-butyl -4'-hydroxy phenol) propionyl diamine, N and N'-screw-[3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy phenol) propionyl] hydrazine, An N and - SARICHI roil-N'-salicylidene hydrazine, 3-(N-SARICHI roil) amino - 1, 2, 4-triazole, N and N'-screw-[2-{3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy} ethyl] oxy-amide etc. is mentioned.

[0016] Preferably, it is triethylene glycol-screw-[3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)-propionate] and tetrakis [methylene-3-(3'-5' - G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate] methane. Especially the manufacture approach of the polyacetal resin used in this invention cannot be limited, and can be conventionally manufactured by the well-known approach. For example, if the case of copolymerization is taken for an example, impurity compounds, such as water contained in those raw material monomers in the cyclic ether which is a trioxane and a comonomer, a methanol, and formic acid, are removed and copolymerized by approaches, such as distillation and adsorption. The obtained polymer can be obtained by processing and carrying out end stabilization with a biaxial extruder etc.

[0017] A polymerization method is performed by the soul-like polymerization and is possible by any approach of a batch type and continuous system. Generally as batch type polymerization equipment, a reaction vessel with an agitator can be used. Moreover, as continuous system, self-cleaning mold mixers, such as a ko kneader, a biaxial screw-type continuous extrusion \*\*\*\* machine, and a biaxial paddle mold continuous mixer, can be used. Polymerization conditions are performed in a 60 degrees C - 200 degrees C temperature requirement under ordinary pressure. The coordination complex compound of the organic compound and boron trifluoride which generally contain boron trifluoride, a boron trifluoride hydrate and an oxygen atom, or a sulfur atom is used, and a polymerization catalyst is used as a solution of a gas or suitable organic solvent. Since the obtained polymer contains the activity polymerization catalyst, it is desirable to perform deactivation of a polymerization catalyst.

[0018] The deactivation approach of a polymerization catalyst is performed in the water solution containing an alkali, or an organic solvent. The approach of adding an alkali to the polyacetal resin before end stabilization, and deactivating in the state of melting as the other deactivation approaches, using an extruder is also usable. As an alkali used for deactivation, the hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal, an inorganic weak acid salt, an organic-acid salt, etc. are mentioned. Specifically, they are a lithium, sodium, a potassium, magnesium, calcium, strontium, the hydroxide of barium, a carbonate, phosphate, silicate, formate, acetate, a stearate, palmitate, an oxalate, etc. Moreover, amine compounds, such as hindered amine, aqueous ammonia and triethylamine, and tributylamine, can also be used as a quencher.

[0019] The end stabilizing treatment approach of the polymer after polymerization catalyst deactivation For example, a kind of hydroxyl group-containing compound is poured into the polymer of (1) melting condition at

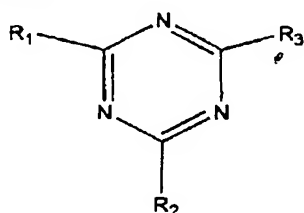
least. Subsequently, with the biaxial screw extruder which can carry out continuously actuation for the end stabilization which consists of at least two steps of processes of a process of opening the steam of the process to knead and the above-mentioned alkali by which (2) impregnation was carried out, and the formaldehyde of isolation End stabilization is carried out by removing a volatile component from the fused polyacetal resin. In case at least a kind of above-mentioned hydroxyl group-containing compound or those mixture are poured in and it subsequently kneads, it is desirable to add alkalis, such as triethylamine, as a pH regulator. A formaldehyde gas yield is polyacetal resin 500 ppm or less, and the desirable polyacetal resin of the invention in this application is polyacetal resin 300 ppm or less still more preferably.

[0020] The quantum of the formaldehyde gas yield of polyacetal resin can be carried out by the following approaches. It is the approach of putting the polyacetal resin which performed end stabilization into the container made from aluminum, carrying out heating melting of the 230 degrees C for 50 minutes under nitrogen-gas-atmosphere mind, making a sodium-sulfite water solution absorbing the formaldehyde gas which occurred then, titrating with the sulfuric acid of the centinormal, and calculating a formaldehyde gas yield from the titration value of a sulfuric acid. As a triazine derivative (B) said by the invention in this application, it is the triazine derivative expressed with the following general formula (I) - (IV).

[0021]

[Formula 9]

一般式 (I)

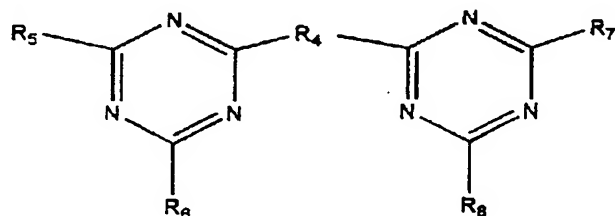


(R1, R2, and R3 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

[0022]

[Formula 10]

一般式 (II)

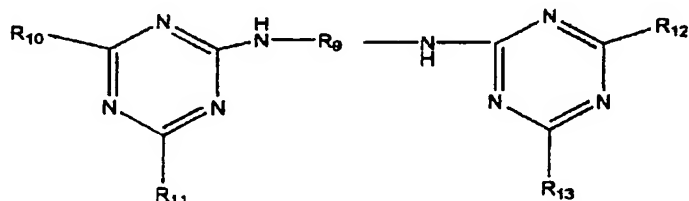


(R4 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) R5, R6, and R7 And R8 means a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

[0023]

[Formula 11]

一般式 (III)

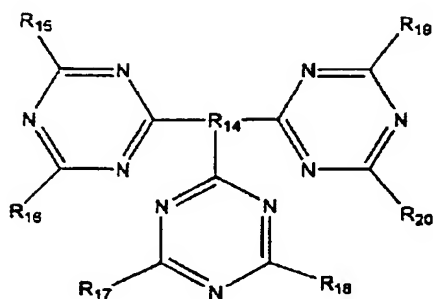


(R9 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) R10, R11, R12, and R13 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

[0024]

[Formula 12]

## 一般式 (IV)



(R<sub>14</sub> is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) Meaning R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> and R<sub>20</sub> hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, at least one of them is an amino group or a permutation amino group. [0025] Specifically Guanamine, a melamine, N-butyl melamine, N-phenyl melamine, N and N-diphenyl melamine, N, and N-diaryl melamine, N, N', and N''-triphenyl melamine — Benzoguanamine, acetoguanamine, 2, 4-diamino-6-butyl-sym-triazine, AMERIN, 2, 4-diamino-6-benzyloxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-butoxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-cyclohexyl-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-chloro-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-mercapto-sym-triazine, 2, 4-diaxy 6-amino-sym-triazine, 2-oxy-4, 6-diamino-sym-triazine, 1 and 1-screw-(3, 5-diamino-2, 4, 6-thoriadiny) methane, 1, 2-screw-(3, 5-diamino-2, 4, 6-thoriadiny) ethane (another name: SAKUSHINO guanamine), 1, 3-screw-(3, 5)-Diamino-2, 4, 6-thoriadiny propane, 1, 4-screw-(3, 5-diamino-2, 4, 6-thoriadiny) butane, a methylene-ized melamine, ethylene dimelamine, and TORIGUANAMIN are mentioned, and it is a melamine preferably especially. The mean particle diameter of this melamine is 5 micrometers or less, and is 1 micrometer or less preferably.

[0026] as the compound (C) which consists of a triazine derivative as used in the field of the invention in this application, and cyanuric acid — from the above-mentioned triazine derivative (B) and cyanuric acid — since — it is a compound. Specifically, a melamine SHIANU rate, an ethylene dimelamine SHIANU rate, and TORIGUANAMINSHIA nurate are mentioned. Preferably, it is a melamine SHIANU rate. Mean particle diameter is 5 micrometers or less, and the compound (C) which consists of this triazine derivative and cyanuric acid is 1 micrometer or less still more preferably. The cyanuric acid which exists in the compound which consists of a triazine derivative and cyanuric acid is contained 0.01 to 3% of the weight to the compound which consists of a triazine derivative and cyanuric acid, and is 0.1 - 1 % of the weight still more preferably. Moreover, surface treatment may be performed to the compound which consists of a triazine derivative and cyanuric acid by the finishing agent of an inorganic system or an organic system.

[0027] these — triazine — a derivative — (— B —) — triazine — a derivative — cyanuric acid — from — becoming — a compound — (— C —) — weight — a ratio — { (— B —) — / — (— C —) — } — 0.0005 - 300 — it is — weight — a ratio — this — the range — the above — \*\*\*\* — the range — the following — it is — even if — mold-proof deposit nature and the appearance nature on the front face of a cast — not being improvable. Preferably, it is the range of 0.005-40. Furthermore, it is the range of 0.01-10 preferably. The total addition of the compound (C) which consists of a triazine derivative (B), a triazine derivative, and cyanuric acid is 0.01 - 6 weight section to the polyacetal resin 100 weight section. When the total addition of the compound (C) which consists of a triazine derivative (B), a triazine derivative, and cyanuric acid is more than this range, mold-proof deposit nature and the appearance nature on the front face of a cast cannot be improved. On the other hand, in below this range, heat-resistant aging nature cannot be given to polyacetal resin. A desirable addition is 0.05 - 4 weight section, and is 0.1 - 1 weight section still more preferably.

[0028] Although the addition approach of the compound (C) which consists of a triazine derivative (B), a triazine derivative, and cyanuric acid may be independently added to polyacetal resin, respectively, the direction which uses what mixed the compound (C) which consists of a triazine derivative (B), a triazine derivative, and cyanuric acid beforehand with the Henschel mixer etc. demonstrates the effectiveness of this application more. Moreover, when using melting kneading machines, such as an extruder, as for melting kneading after adding to polyacetal resin, it is desirable to carry out melting kneading in the range of the resin temperature which 170-260 degrees C is desirable, and is 190 more degrees C - 230 degrees C in the resin temperature of polyacetal resin. To the thermoplastics constituent of this invention, at least one or more sorts of coloring agents, such as an antioxidant, a polyamide, an alkali, a weathering (light) stabilizer, a release agent, and a pigment, may be added further. The addition of these additives can be suitably chosen in the range which does not spoil the mold-proof deposit nature and the surface appearance nature of mold goods which are made into the purpose



of this application.

[0029] As an antioxidant, a kind of a hindered phenolic antioxidant or two sorts or more can be used. For example, n-octadecyl -3-(3',5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-Propionate, n-octadecyl -3-(3'-methyl-5'-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-Propionate, n-tetradecyl -3-(3',5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-Propionate, 1,6-hexanediol-screw-[3-(3,5-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate], 1,4-butanediol-screw-[3-(3,5-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate], triethylene glycol-screw-[3-(3-t-butyl-5-methyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate], [0030] Tetrakis [methylene-3-(3',5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane, 3,9-screw [2-{3-(3-t-butyl-4'-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy}-1 and 1-dimethyl ethyl]-2,4 and 8,10-tetraoxaspiro (5 5) undecane, An N and N'-bis-3-(3',5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionyl hexamethylenediamine, N and N'-tetramethylen-bis-3-(3'-methyl-5'-t-butyl-4'-hydroxy phenol) propionyl diamine, N and N'-screw-[3-(3,5-G t-butyl-4'-hydroxy phenol) propionyl] hydrazine, An N and -SARICHI roil-N'-salicylidene hydrazine, 3-(N-SARICHI roil) amino-1,2,4-triazole, N and N'-screw-[2-{3-(3,5-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionyloxy} ethyl] oxy-amide etc. is mentioned. These antioxidants combined one sort or two sorts or more, and may add.

[0031] As an example of polyamides, polyamide resin, such as Nylon 46, nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 612, and Nylon 12, and these copolymers, for example, nylon 6, /6-6 /6-10, and nylon 6 /6-12 grade can be mentioned. Moreover, the Polly beta-alanine copolymer obtained by carrying out the polymerization of acrylamide and its derivative, and other vinyl monomers under existence of a metal alcoholate as a copolymer of acrylamide and its derivative, acrylamide and its derivative, and other vinyl monomers can be mentioned. These polyamides may be used by one kind and they may combine two or more kinds.

[0032] As an alkali, they are one or more sorts of the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, a chloride, an inorganic-acid salt, and carboxylate. Specifically, a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, a barium hydroxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium carbonate, a calcium chloride, a magnesium chloride, a calcium silicate, a magnesium silicate, lauric-acid calcium, lauric-acid magnesium, calcium stearate, magnesium stearate, zinc stearate, behenic acid calcium, \*\* HEN acid magnesium, etc. are mentioned. These alkalis may be used by one sort, may be used combining two or more sorts, and are not restricted at all. Preferably, it is carboxylate of alkali metal or an alkaline earth metal. As a weathering (light) stabilizer, they are one or more sorts of a benzotriazol system or an oxalic acid anilide system ultraviolet ray absorbent, and a hindered amine light stabiliser.

[0033] As a BENZO triazole system ultraviolet ray absorbent For example, 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-G t-butyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-G isoamyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-screw-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxy phenyl) benzotriazol, etc. are mentioned. On the other hand, as an oxalic acid anilide system ultraviolet ray absorbent, it is 2-ethoxy-2'-ethyl-oxalic acid-bis anilide and 2, for example. -Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyl-oxalic-acid-bis-anilide and 2-ethoxy-3'-dodecyl oxalic acid bisanilide etc. is mentioned. These ultraviolet ray absorbents may be used independently, respectively, and may be used combining two or more sorts.

[0034] As a hindered amine light stabiliser, it is 4-acetoxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-stearoyl oxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-acryloyloxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(phenyl acetoxy)-2,2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine 4-benzoyloxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-methoxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-stearyl oxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-cyclohexyloxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzyloxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-phenoxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(ethyl carbamoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-(cyclohexylcarbamoyloxy)-2,2 and 6, 6-tetramethylpiperidine, 4-(phenylcarbamoyloxy)-2,2 and 6, 6-tetramethylpiperidine, Screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidine)-carbonate, A screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-OKISA rate, Screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-malonate, Screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacate, A screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-horse mackerel peat, screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-terephthalate, 1,2-screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy)-ethane, [0035] alpha and alpha'-screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy)-para xylene, The screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) tolylene-2,4-dicarbamate, The screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylene-1,6-dicarbamate, Tris (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-benzene-1,3,5-TORIKARUBOKISHI rate, Tris (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-benzene-1,3,4-TORIKARUBOKISHI rate, 1-(2-(3-(3,5-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionyloxy) ethyl)-4-(3-(3,5-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionyloxy) 2,2 and 6, 6-tetramethylpiperidine, 1,2,3, and 4-butane tetracarboxylic acid, 1,2,2,6, and 6-pentamethyl-4-PIPERIDI Norian, beta, beta, beta', and beta'-a condensate with -tetramethyl-3 and 9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro (5 5) undecane) JIETA Norian etc. is mentioned. The above-mentioned hindered amine light stabiliser may be used independently, respectively, and may be used combining

two or more sorts. Moreover, you may use combining an ultraviolet ray absorbent.

[0036] They are one or more sorts chosen from the aliphatic compound which has fatty acid ester, a polyalkylene glycol, and an amide group as a release agent. As fatty acid ester, it is the fatty-acid-ester compound which consists of polyhydric alcohol and a fatty acid, and is guided from the polyhydric alcohol containing at least one sort of saturation or the unsaturated fatty acid which contains ten or more carbon atoms preferably, and 2-6 carbon atoms. As polyhydric alcohol used for adjusting a fatty-acid-ester compound, they are one or more sorts chosen from ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, butanediol, pentanediol, hexandiol, a glycerol, diglycerol, triglycerol, a threitol, erythritol, pentaerythritol, arabitol, ribitol, xylitol, sorbite, sorbitan, the sorbitol, and the mannitol.

[0037] Moreover, as a fatty acid, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, 12-hydroxy stearin acid, an ARAGIN acid, behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, a montanoic acid, a melissic acid, and a cello blastin acid are mentioned. The fatty acids which exist in the nature in which partial saturation aliphatic carboxylic acid comes to contain undecylenic acid, oleic acid, an elaidic acid, a cetoleic acid, an erucic acid, brassidic acid, sorbic-acid linolic acid, a linolenic acid, an arachidonic acid, a PUROPI all acid, a steer roll acid, and this component, or such mixture are mentioned. These fatty acids may be permuted by the hydroxy group.

[0038] It is fatty acid ester preferably guided among the above-mentioned fatty-acid-ester compounds from a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, the fatty acid chosen from the montanoic acid, and the polyhydric alcohol chosen from a glycerol, pentaerythritol, sorbitan, a sorbitol, and ethylene glycol (Pori). There may be a hydroxyl group of these fatty-acid-ester compounds, and there may be. [ no ] It does not restrict at all. For example, it may be monoester or you may be by diester and triester. Moreover, the hydroxyl group may be blocked by boric acid etc.

[0039] When a desirable fatty-acid-ester compound is illustrated, glycerol monopalmitate, Glycerol dipalmitate, glycerol tripalmitate, glycerol monostearate, Glycerol distearate, glycerol tristearate, glycerol monobehenate, Glycerine dibehenate, glycerine tribehenate, glycerol mono-MONTANETO, Glycerol JIMONTANETO, glycerol TORIMONTANETO, pentaerythritol monopalmitate, Pentaerythritol dipalmitate, pentaerythritol tripalmitate, Pentaerythritol tetra-palmitate, pentaerythritol monostearate, Pentaerythritol distearate, pentaerythritol tristearate, pentaerythritol tetra-stearate, pentaerythritol mono-behenate, pentaerythritol dibehenate, pentaerythritol tribehenate, [0040] Pentaerythritol tetra-behenate, pentaerythritol mono-MONTANETO, Pentaerythritol JIMONTANETO, pentaerythritol TORIMONTANETO, Pentaerythritol tetra-MONTANETO, sorbitan monopalmitate, Sorbitan dipalmitate, sorbitan tripalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan distearate, sorbitan tristearate, sorbitan mono-behenate, Sorbitan dibehenate, sorbitan tribehenate, sorbitan mono-MONTANETO, Sorbitan JIMONTANETO, sorbitan TORIMONTANETO, sorbitol monopalmitate, Sorbitol dipalmitate, sorbitol tripalmitate, sorbitol monostearate, sorbitol distearate, sorbitol tristearate, sorbitol mono-behenate, [0041] They are sorbitol dibehenate, sorbitol tribehenate sorbitol mono-MONTANETO, sorbitol JIMONTANETO, sorbitol TORIMONTANETO, ethylene glycol (Pori) monopalmitate, ethylene glycol (Pori) monostearate, ethylene glycol (Pori) mono-behenate, ethylene glycol (Pori) mono-MONTANETO, ethylene glycol (Pori) dipalmitate, ethylene glycol (Pori) distearate, ethylene glycol (Pori) dibehenate, and ethylene glycol (Pori) JIMONTANETO. Moreover, there is way acid ester (JP,49-60762,A) of glycerol thing fatty acid ester as an aliphatic series ester compound which blocked the hydroxyl group from the way acid etc. These fatty-acid-ester compounds may be used independently, respectively, and may be two or more sorts of mixture.

[0042] As a polyalkylene glycol, it is the polymerization object which consists of ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, epichlorohydrin, styrene oxide, oxetane, 3, and 3-screw (chloro methyl) oxetane, a tetrahydrofuran, a 2-methyl tetrahydrofuran, and oxepane, for example, and the range of the number of polyaddition mols of alkylene oxide is 50-20000. These polyalkylene glycols may be used independently, respectively, may be used combining two or more sorts, and are not restricted at all. As an aliphatic compound which has an amide group, an ethylene bis-palmitic-acid amide, ethylene bis-octadecanamide, an ethylene bis-lauric-acid amide, ethylene bis-oleic amide, an ethylene bis-erucic-acid amide, etc. can be mentioned, for example. The aliphatic compound which has these amide groups may be used independently, respectively, and may be used combining two or more sorts.

[0043] As coloring agents, such as a pigment, both an inorganic system pigment and an organic system pigment can be used. As an example, as an inorganic system pigment, it is the titanium oxide of a rutile mold or an anatase mold, carbon black, ferrous oxide, ultramarine blue, titan yellow, etc., and they are the Quinacridone system, monoazo, an oxazine system, a polyazo system, a phthalocyanine system, the Anthraquinone system, an iso indoline system, a perylene system, etc. as an organic system pigment. As other pigments, there are a fluorescent pigment and metallic pigment and you may use combining one sort or two sorts or more. It can use for \*\*\*\*\* and does not restrict at all. In the range which does not spoil the mold-proof deposit nature and

the appearance nature on the front face of mold goods which are the purpose of this application, the addition of these pigments can be chosen suitably and can be used.

[0044] In this invention, the well-known additive usually used according to the request besides an antioxidant, a polyamide compound, the alkali, the weathering (light) stabilizer, the release agent, and the pigment can be used in the range which does not bar the purpose of this application. Even if the addition gestalten of these additives are fine particles and they are in a melting condition, they are not cared about. Generally melting kneading machines, such as an extruder, are used. Even if the extruder at this time is one shaft and it is biaxial, it is not cared about. Moreover, an additive may be added at the time of the polymerization of polyacetal resin. In this case, as for especially extruder temperature, it is desirable to carry out melting kneading in the temperature requirement which cannot restrict, and can fuse polyacetal resin and is not pyrolyzed. About the approach of fabricating this invention resin constituent, there is especially no limit and it can be fabricated by the well-known shaping approaches, such as extrusion molding, injection molding, compression molding, a vacuum forming, blowdown shaping, and firing shaping.

[0045]

[Embodiment of the Invention] Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained to it at a detail, this invention is not restricted at all by these examples. The formaldehyde gas yield of polyacetal resin and evaluation of the MD-proof nature of a polyacetal resin constituent and the appearance nature of a cast were evaluated according to the approach shown below.

(1) Polyacetal resin with a formaldehyde gas yield of 3g was put into the container made from aluminum, and heating melting of the 230 degrees C was carried out for 50 minutes under the nitrogen air current (6l./hour), and the one mol % sodium-sulfite water solution was made to absorb the formaldehyde then generated, it titrated with the sulfuric acid of the centinormal, the formaldehyde gas yield was calculated, and it expressed with the weight ppm per weight of polyacetal resin.

[0046] (2) It fabricated on the evaluation following equipment and the conditions of mold-proof deposit nature, and the MD-proof nature of a polyacetal resin constituent was evaluated.

Making machine: Toyo Machinery & Metals Co., Ltd. make Ti-30G2 making-machine cylinder temperature: 200 degrees C, size 45mmx14mmx2mm gate: 1 point of a 230 degree-C die-temperature 30 degree-C injection-pressure: 750 kg/cm<sup>2</sup> G injection time amount 5 second cooldown delay: 10 second test piece Pin gate (1.5mm) Evaluation with outgassing: Mold-proof deposit nature was judged in accordance with the criterion shown in the following table 1.

[0047]

[Table 1]

表1

判定	詳細な説明
1	キャビテ-の内側及び外側(成形品の輪郭部) 共、モ-ルドデポジットの発生は観察されなかった。
2	キャビテ-の内側には、モ-ルドデポジットの発生は観察されなかったが、キャビテ-の外側(成形品の輪郭部)に僅かにモ-ルドデポジットが観察された。
3	キャビテ-全面積に対して、5%程度の広さでモ-ルドデポジットが発生した。
4	キャビテ-全面積に対して、30%程度の広さでモ-ルドデポジットが発生した。
5	キャビテ-全面積に対して、50%以上の広さでモ-ルドデポジットが発生した。

[0048] (3) The gate section flow mark following conditions of the evaluation \*\* mold goods of the appearance nature of a cast fabricated and estimated the piece of shaping.

making machine: — NESUTARU injection molding machine by Sumitomo Heavy Industries, Ltd. Pro mat P165 / 75 cylinder-temperature: — 200-degree-C die-temperature: — 80-degree-C injection-pressure: — 1280 kg/cm<sup>2</sup> G injection time amount: — 25-second cooldown delay: — size [ of a 15 second test piece ]: —

130mmx110mmx3mm gate: — two points Pin gate (1.5mm)

Evaluation: The flow mark of the gate section was judged in accordance with the criterion shown in the following table 2.

[0049]

[Table 2]

表2

判定	詳細な説明
1	ゲート部のフローマークが、ゲート部中央から直径3mm以下の大きさである。
2	ゲート部のフローマークが、ゲート部中央から直径5mm以下の大きさである。
3	ゲート部のフローマークが、ゲート部中央から直径10mm以下の大きさである。
4	ゲート部のフローマークが、ゲート部中央から直径15mm以下の大きさである。
5	ゲート部のフローマークが、ゲート部中央から直径20mm以上の大きさである。

[0050] \*\* The surface state of the mold goods after annealing (existence of bleeding generating of a triazine derivative)

The <process condition> following conditions fabricated and estimated the piece of shaping.

making machine: — NESUTARU injection molding machine by Sumitomo Heavy Industries, Ltd. Pro mat P165 /

75 cylinder—temperature: — 200—degree—C die—temperature: — 80—degree—C injection—pressure: — 1280

kg/cm<sup>2</sup> G injection time amount: — 25—second cooldown delay: — size [ of a 15 second test piece ]: —

130mmx110mmx3mm gate: — two points Pin gate (1.5mm)

[0051] The mold goods fabricated on the <annealing condition> above—mentioned conditions were annealed on the following annealing conditions, and the bleeding condition of the triazine derivative which deposited on the mold—goods front face was observed and evaluated.

O Leave mold goods for 24 hours in 60 degrees C of annealing conditions, and the thermo hygrostat of 90% of humidity, and put on the thermostatic chamber of 50% of humidity at 23 more degrees C for 24 hours. Then, it checked that it was a triazine derivative by the infrared absorption spectrum about the additive which deposited on the surface of mold goods, and the surface state of mold goods was further evaluated in accordance with the following criterion.

[0052]

[Table 3]

表3

判定	詳細な説明
1	成形品表面にトリアジン誘導体が全く析出しなかった。
2	成形品の全表面積に対して、5%程度の広さでトリアジン誘導体が薄らと析出した。
3	成形品の全表面積に対して、10%程度の広さでトリアジン誘導体が白っぽく析出した。
4	成形品の全表面積に対して、20%程度の広さでトリアジン誘導体が白っぽく析出した。
5	成形品の全表面積に対して、30%以上の広さでトリアジン誘導体が白っぽく析出した。

[0053] The polyacetal resin and the additive which were used in the following examples and the example of a comparison are as follows.  
(4) Polyacetal resin [Table 4]

表4

ポリアセタール樹脂の種類	メルトインデックス (g/10分)	ホルムアルデヒド ガス発生量 (ppm)	詳細な説明
a-1	10	1200	トリオキシサンと1,3-ジオキシサンとの共重合体であって、1,3-ジオキシサンはトリオキシサン1molに対して、4.0mol%である、末端安定化したポリアセタールコポリマー
a-2	10	460	同上
a-3	10	240	同上

[0054] (5) Amino permutation triazine compound [Table 5]

表5

記号	名称	平均粒径 ( $\mu m$ )
b-1	メラミン	4.2
b-2	メラミン	0.7

[0055] (6) The compound which consists of a triazine derivative and cyanuric acid [Table 6]

表6

記号	名称	平均粒径 (μm)	シアヌール酸 含有量(重量%)
c-1	メラミンヌレート	4.3	0.2
c-2	同上	0.6	0.3
c-3	同上	4.2	2.1
c-4	同上	0.5	0.04

(7) The additive adjustment approach of the compound (C) which consists of a triazine derivative (B), a triazine derivative, and cyanuric acid [0056]  
[The example of adjustment] 500g (c-2) of compounds which consist of 0.05g (b-2) of [adjustment of additive (d-1)] triazine derivatives, and a triazine derivative /cyanuric acid was put into the Henschel mixer, and homogeneity mixing was carried out for 2 minutes with the rotational speed of 860rpm. The additive (d-1) obtained here was used in the example and the example of a comparison.  
The additive given in the [additive (d-2) - (d-7) adjustment] following table 7 performed the same actuation as the above-mentioned additive (d-1), and was adjusted. - (d-7) was used in the obtained additive (d-2), the example, and the example of a comparison.  
[0057]  
[Table 7]

表7

記号	トリアジン誘導体(B)		トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)		(B)/(C) 重量比
	種類	重量(g)	種類	重量(g)	
d-1	b-2	0.35	c-2	500	0.0007
d-2	b-2	2.5	c-2	500	0.005
d-3	b-2	15	c-2	500	0.03
d-4	b-2	300	c-2	50	6
d-5	b-2	300	c-2	10	30
d-6	b-2	300	c-2	2	150
d-7	b-2	300	c-2	1.2	250

0058] (8) In addition, an additive [Table 8]

表8

記号	名称
a-1	トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-t-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]
a-2	ポリアミド 6, 6
a-3	エチレングリコールジステアリン酸エステル
a-4	2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2H-ベンゾトリアゾール
a-5	ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート
a-6	ステアリン酸カルシウム
a-7	ユビテックスOB (塗料)

[0059]

[Example 1] As opposed to the polyacetal resin (a-1) 100 weight section whose formaldehyde gas yield is 1200 ppm Triethylene glycol-screw - the compound (c-2) 0.05 weight section which consists [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] of 0.3 weight section and triazine derivative (b-1) 0.3 weight and a triazine derivative, and cyanuric acid It supplied to the Henschel mixer, and mixed and discharged to homogeneity for 2 minutes with the rotational speed of 860rpm. With the 30mm biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:32) with a vent, melting kneading was carried out and the obtained mixture was pelletized. The cylinder temperature at this time set 5 kg/hr 200-degree-C (resin temperature: 204 degrees C) discharge quantity, and set 100rpm and a vent degree of vacuum to 30Torr(s) for the screw speed. After drying this pelletized polyacetal resin constituent at 80 degrees C for 5 hours, evaluation of mold-proof deposit nature and mold-goods surface appearance nature was performed. The presentation was shown in Table 9 and the evaluation result was shown in Table 15.

[Examples 2 and 3] The same actuation as an example 1 was performed except having changed the class of polyacetal resin. The presentation was shown in Table 9 and the evaluation result was shown in Table 15.

[0060]

[Example 4] As opposed to the polyacetal resin (a-3) 100 weight section whose formaldehyde gas yield is 240 ppm Triethylene glycol-screw - the compound (c-1) 0.05 weight section which consists [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] of 0.3 weight section and triazine derivative (b-2) 0.3 weight and a triazine derivative, and cyanuric acid It supplied to the Henschel mixer, and mixed and discharged to homogeneity for 2 minutes with the rotational speed of 860rpm. With the 30mm biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:32) with a vent, melting kneading was carried out and the obtained mixture was pelletized. The cylinder temperature at this time set 5 kg/hr 200-degree-C (resin temperature: 203 degrees C) discharge quantity, and set 100rpm and a vent degree of vacuum to 30Torr(s) for the screw speed. After drying this pelletized polyacetal resin constituent at 80 degrees C for 5 hours, evaluation of mold-proof deposit nature and mold-goods surface appearance nature was performed. The presentation was shown in Table 9 and the evaluation result was shown in Table 15.

[0061]

[Examples 5-7] The same actuation as an example 4 was performed except having changed the class of compound which consists of a triazine derivative and cyanuric acid. The presentation was shown in Table 9 and the evaluation result was shown in Table 15.

[Table 9]



表9

実施例	ポリアセタール樹脂		トリアジン誘導体(B)		トリアジン誘導体とシアヌール酸 からなる化合物(C)		(B)/(C) 重量比	(B)+(C) トータル添加量 (重量部)
	樹脂	重量部	種類	重量部	種類	重量部		
1	a-1	100	b-1	0.3	c-2	0.05	6	0.35
2	a-2	100	b-1	0.3	c-2	0.05	6	0.35
3	a-3	100	b-1	0.3	c-2	0.05	8	0.35
4	a-3	100	b-2	0.3	c-1	0.05	6	0.35
5	a-3	100	b-2	0.3	c-2	0.05	6	0.35
6	a-3	100	b-2	0.3	c-3	0.05	6	0.35
7	a-3	100	b-2	0.3	c-4	0.05	6	0.35

[0062]  
[Table 10]  
表15

実施例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度: 200℃	シリンダー温度: 230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
1	3	3	3	3
2	3	3	2	3
3	2	3	2	3
4	1	2	2	3
5	1	2	1	2
6	2	3	1	2
7	1	2	2	3

[0063]  
[Example 8] It is a triethylene glycol-screw to the polyacetal resin (a-3) 100 weight section whose formaldehyde gas yield is 240 ppm. - The 0.3 weight section and the additive (d-1) 0.3 weight section were supplied to the Henschel mixer, and were mixed for 2 minutes and to homogeneity with the rotational speed of 860rpm, and [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] was discharged. With the 30mm biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:32) with a vent, melting kneading was carried out and the obtained mixture was pelletized. The cylinder temperature at this time set 5 kg/hr 200-degree-C (resin temperature: 204 degrees C) discharge quantity, and set 100rpm and a vent degree of vacuum to 30Torr(s) for the screw speed. After drying this pelletized polyacetal resin constituent at 80 degrees C for 5 hours, evaluation of mold-proof

deposit nature and mold-goods surface appearance nature was performed. The presentation was shown in Table 10 and the evaluation result was shown in Table 16.

[0064]

[Examples 9-14] The same actuation as an example 8 was performed except having changed the class of additive (D). The presentation was shown in Table 10 and the evaluation result was shown in Table 16.

[Table 11]

表10

実施例	ポリアセタール樹脂		添加剤(D)	
	種類	重量部	種類	重量部
8	a-3	100	d-1	0.3
9	a-3	100	d-2	0.3
10	a-3	100	d-3	0.3
11	a-1	100	d-4	0.3
12	a-1	100	d-5	0.3
13	a-1	100	d-6	0.3
14	a-1	100	d-7	0.3

[0065]

[Table 12]

表16

実施例	耐モールドデボジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
8	1	2	2	1
9	1	1	2	1
10	1	1	1	1
11	1	1	1	1
12	1	1	1	2
13	1	2	1	2
14	1	2	2	2

[0066]

[Example 15] It is a triethylene glycol-screw to the polyacetal resin (a-3) 100 weight section whose formaldehyde gas yield is 240 ppm. - The 0.3 weight section and the additive (d-4) 0.03 weight section were

supplied to the Henschel mixer, and were mixed for 2 minutes and to homogen with the rotational speed of 860rpm, and [3-(3-t-butyl-5-methoxyphenyl) propionate] was discharged. With the 30mm biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:32) with a vent, melting kneading was carried out and the obtained mixture was pelletized. The cylinder temperature at this time set 5 kg/hr 200-degree-C (resin temperature: 203 degrees C) discharge quantity, and set 100rpm and a vent degree of vacuum to 30Torr(s) for the screw speed. After drying this pelletized polyacetal resin constituent at 80 degrees C for 5 hours, evaluation of mold-proof deposit nature and mold-goods surface appearance nature was performed. Furthermore, the mold goods for tensile tests were fabricated, 150-degree C heat-resistant aging nature was evaluated two days after to the thermostatic chamber maintained at 50% of humidity at 23 degrees C, and it evaluated with the days which a fall on the strength takes 20% The presentation was shown in Table 11 and the evaluation result was shown in Table 17.

[0067]  
[Examples 16-20] The same actuation as an example 15 was performed except having changed the addition of an additive (d-4). The presentation was shown in Table 11 and the evaluation result was shown in Table 17.

[Table 13]  
表11

実施例	ポリアセタール樹脂		添加剤(D)	
	種類	質量部	種類	質量部
15	a-3	100	d-4	0.03
16	a-3	100	d-4	0.07
17	a-3	100	d-4	0.35
18	a-3	100	d-4	0.7
19	a-3	100	d-4	3
20	a-3	100	d-4	5

[0068]  
[Table 14]

表17

実施例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性		150℃、耐熱エージング性 20%強度低下に要する 日数(day)
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性	
16	1	1	1	1	13
16	1	1	1	1	20
17	1	1	1	1	25
18	1	1	1	1	27
19	1	2	2	2	28
20	1	2	2	2	28

[0069]

[Example 21] It is a triethylene glycol-screw to the polyacetal resin (a-3) 100 weight section whose formaldehyde gas yield is 240 ppm. - The 0.3 weight section, the additive (d-4) 0.35 weight section and a polyamide 6, and 6 (e-2) 0.05 weight section were supplied to the Henschel mixer, and were mixed for 2 minutes and to homogeneity with the rotational speed of 860rpm, and [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] was discharged. With the 30mm biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:32) with a vent, melting kneading was carried out and the obtained mixture was pelletized. The cylinder temperature at this time set 5 kg/hr 200-degree-C (resin temperature: 202 degrees C) discharge quantity, and set 100rpm and a vent degree of vacuum to 30Torr(s) for the screw speed. After drying this pelletized polyacetal resin constituent at 80 degrees C for 5 hours, evaluation of mold-proof deposit nature and mold-goods surface appearance nature was performed. The presentation was shown in Table 12 and the evaluation result was shown in Table 18.

[Examples 22-24] The same actuation as an example 21 was performed except having changed the class of additive (E). The presentation was shown in Table 12 and the evaluation result was shown in Table 18.

[0070]

[Example 25] As opposed to the polyacetal resin (a-3) 100 weight section whose formaldehyde gas yield is 240 ppm The additive (d-4) 0.35 weight section, and a polyamide 6, 6 (e-2) 0.05 weight section, 2-(2'-hydroxy-3' and the 5'-screw-(alpha and alpha-dimethylbenzyl)-2H-benzotriazol 0.5 weight section -) The screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacate 0.25 weight section was supplied to the Henschel mixer, respectively, and it mixed and discharged to homogeneity for 2 minutes with the rotational speed of 860rpm.

With the 30mm biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:32) with a vent, molding kneading was carried out and the obtained mixture was pelletized. The cylinder temperature at this time was 25 kg/hr 200-degree-C (resin temperature: 200 degrees C) discharge quantity, and set 100rpm and a vent degree of vacuum to 30Torr(s) for the screw speed. After drying this pelletized polyacetal resin constituent at 80 degrees C for 5 hours, evaluation of mold-proof deposit nature and mold-goods surface appearance nature was performed. The presentation was shown in Table 12 and the evaluation result was shown in Table 18.

[Example 26] The same actuation as an example 25 was performed except having changed the class of additive (E). The presentation was shown in Table 12 and the evaluation result was shown in Table 18.

[0071]

[Table 15]

表12

実施例	ポリアセタール樹脂		添加剤 (D)		その他添加剤 (E)	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
21	a-3	100	d-4	0.35	e-2	0.05
22	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-3	0.05 0.05
23	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-3 e-6	0.05 0.05 0.15
24	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-3 e-7	0.05 0.05 0.001
25	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-4 e-5	0.3 0.5 0.25
26	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-3 e-4 e-5 e-6	0.05 0.05 0.5 0.25 0.15

[0072]

[Table 16]

表18

実施例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
21	1	1	1	1
22	1	1	1	1
23	1	1	1	1
24	1	1	1	1
25	1	2	2	1
26	1	2	2	1

[0073]

[Example 27] It is a triethylene glycol-screw to the polyacetal resin (a-3) 100 weight section whose formaldehyde gas yield is 240 ppm. - The 0.3 weight section and the additive (d-4) 0.35 weight section were supplied to the Henschel mixer, and were mixed for 2 minutes and to homogeneity with the rotational speed of 860rpm, and [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] was discharged. With the 30mm biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:32) with a vent, melting kneading was carried out and the obtained mixture was pelletized. The cylinder temperature at this time set 5 kg/hr 170-degree-C (resin temperature: 175 degrees C) discharge quantity, and set 100rpm and a vent degree of vacuum to 30Torr(s) for the screw speed. After drying this pelletized polyacetal resin constituent at 80 degrees C for 5 hours, evaluation of mold-proof deposit nature and mold-goods surface appearance nature was performed. The presentation was shown in Table 13 and the evaluation result was shown in Table 19.

[Example 28] The same actuation as an example 27 was performed except having made a setting change of the cylinder temperature at the time of melting kneading at 260 degrees C (resin temperature: 261 degrees C). The presentation was shown in Table 13 and the evaluation result was shown in Table 19.

[0074]

[Table 17]

表13

実施例	ポリアセタール樹脂		添加剤(D)	
	種類	重量部	種類	重量部
27	a-3	100	d-4	0.35
28	a-3	100	d-4	0.35

[0075]

[Table 18]

表19

実施例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
27	1	1	3	3
28	2	3	2	1

[0076]

[The example 1 of a comparison] It is a triethylene glycol-screw to the polyacetal resin (a-1) 100 weight section whose formaldehyde gas yield is 1200 ppm. - The 0.3 weight section and the triazine derivative (b-1) 0.3 weight section were supplied to the Henschel mixer, and were mixed for 2 minutes and to homogeneity with the rotational speed of 860rpm, and [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] was discharged. With the 30mm biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:32) with a vent, melting kneading was carried out and the obtained mixture was pelletized. The cylinder temperature at this time set 5 kg/hr 200-degree-C (resin temperature: 203 degrees C) discharge quantity, and set 100rpm and a vent degree of vacuum to 30Torr(s) for the screw speed. After drying this pelletized polyacetal resin constituent at 80 degrees C for 5 hours, evaluation of mold-proof deposit nature and mold-goods surface appearance nature was performed. The presentation was shown in Table 14 and the evaluation result was shown in Table 20.

[0077]

[The example 2 of a comparison] It is a triethylene glycol-screw to the polyacetal resin (a-1) 100 weight section whose formaldehyde gas yield is 1200 ppm. - The compound (c-3) 0.3 weight section which consists [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] of the 0.3 weight section, a triazine derivative, and cyanuric acid was supplied to the Henschel mixer, and it mixed and discharged to homogeneity for 2 minutes with the rotational speed of 860rpm. With the 30mm biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:32) with a vent,

melting kneading was carried out and the obtained mixture was pelletized. The barrel temperature at this time set 5 kg/hr 200-degree-C (resin temperature: 204 degrees C) discharge quantity, and set 100rpm and a vent degree of vacuum to 30Torr(s) for the screw speed. After drying this pelletized polyacetal resin constituent at 80 degrees C for 5 hours, evaluation of mold-proof deposit nature and mold-goods surface appearance nature was performed. The presentation was shown in Table 14 and the evaluation result was shown in Table 20.

[0078]  
[Table 19]  
表 14

比較例	ポリアセタール樹脂		トリアジン誘導体(B)		トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)	
	樹脂	重量部	種類	重量部	種類	重量部
1	a-1	100	b-1	0.3	—	—
2	a-1	100	—	—	c-3	0.3

[0079]  
[Table 20]  
表20

比較例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
1	3	5	4	5
2	5	5	5	3

[0080]  
[Effect of the Invention] The polyacetal resin constituent of this invention can be used suitable for components, such as a circumference of the field of which thermal resistance is required, for example, the exterior parts of an automobile, and an engine, since mold-proof deposit nature and the surface appearance nature of mold goods are improved and it excels in coincidence also at heat-resistant aging nature, and since productivity is also good, it is greatly useful on industry.

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119485

(P2000-119485A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 59/00

C 0 8 L 59/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/3492

C 0 8 K 5/3492

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号

特願平10-290187

(22) 出願日

平成10年10月13日 (1998. 10. 13)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 土岐 眞

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 岡 美喜夫

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100068238

弁理士 清水 猛 (外3名)

Fターム (参考) 4J002 CB001 EU186 EU196 FD066

FD070 GN00 GQ00

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の耐モールドデポジット性と成形品の表面外観性を同時に改良した、耐熱エージング性に優れたポリアセタール樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアセタール樹脂と、(B) トリアジン誘導体及び(C) トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物を添加、配合してなるポリアセタール樹脂組成物。

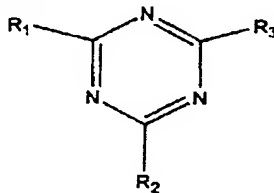
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアセタール樹脂に、(B) 下記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)で表されるトリアジン誘導体の少なくとも1種以上と、

(C) 上記トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物を添加してなるポリアセタール樹脂組成物。

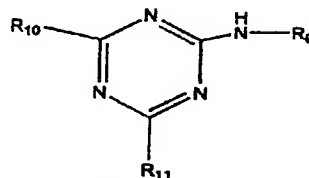
【化1】

一般式(I)



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つ\*

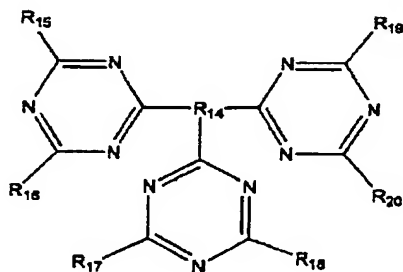
一般式(II)



(式中、R<sub>9</sub>は炭素数1～10の炭化水素である。R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【化4】

一般式(IV)



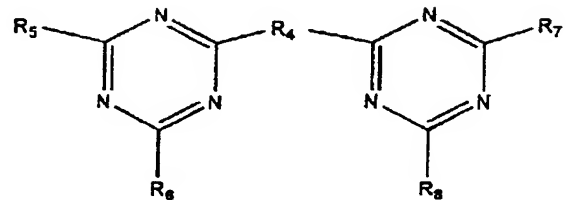
(式中、R<sub>14</sub>は炭素数1～10の炭化水素である。R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>及びR<sub>20</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【請求項2】 トリアジン誘導体(B)とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)の重量比率{(B)/(C)}が、0.0005～300である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

\*はアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【化2】

一般式(II)

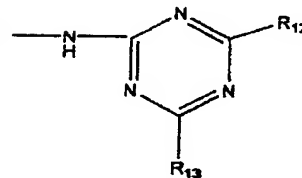


10

(式中、R<sub>4</sub>は炭素数1～10の炭化水素である。

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【化3】



【請求項3】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して、トリアジン誘導体(B)とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)のトータル添加量が0.01～6重量部である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアセタール樹脂組成物の耐モールドデポジット性及び成型品の外観性を改良したポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は機械的強度、耐薬品性及び摺動性のバランスに優れ、且つその加工性が容易であることから、代表的エンジニアリングプラスチックとして、電気機器や電気機器の機構部品、自動車部品及びその他の機構部品を中心に広範囲に亘って用いられている。ポリアセタール樹脂は近年、その利用分野が拡大するに伴い使用される環境も様々であり、その材料としての性能の一層の改良が望まれている。その一方で、コストダウンを目的とした、耐モールドデポジット性の改良による生産性の向上及び成型品外観性の改良による不良率の改善が切に望まれている。

【0003】ポリアセタール樹脂の熱安定性を改良する目的でトリアジン誘導体を添加することは公知である。

50 例えば、ポリアセタール樹脂の耐熱安定性を改良する目

的でトリアジン誘導体を添加することは、特公昭40-21148号公報に開示されている。しかしながら、トリアジン誘導体はポリアセタール樹脂の耐熱安定性改良に有効な添加剤である一方、ポリアセタール樹脂に対して相容性が乏しいため、トリアジン誘導体を添加したポリアセタール樹脂組成物を連続成形した場合には、このトリアジン誘導体が金型に付着する原因(耐モールドデポジット性悪化)となったり、トリアジン誘導体が成形品表面にブリードし、成形品表面の外観性を著しく悪化する問題点を引き起こす。

【0004】そのため、トリアジン誘導体を添加したポリアセタール樹脂組成物の耐モールドデポジット性を改良する目的で、トリアジン誘導体と金属含有化合物を組合せる方法(特公平4-61901号公報)や、トリアジン誘導体の添加方法(特開平2-80416号公報)について提案されている。しかしながら、耐モールドデポジット性の改善効果は認められるものの十分とは言えず、また本願のもう一つの目的である成形品の外観性改良効果は認められない。

【0005】一方、ポリアセタール樹脂の耐酸安定性を改良する目的で、シアヌール酸メラミンを添加する方法(特開平6-192540号公報)が提案されている。しかしながら、ポリアセタール樹脂にトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物を添加した場合、このトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物に存在するシアヌール酸によってポリアセタール樹脂が射出成形機内で分解し、長時間安定に成形することができず、且つ成形品表面の外観性を著しく悪化する。

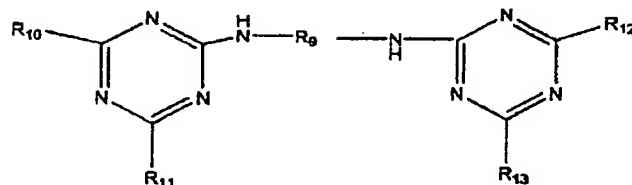
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリアセタール樹脂にトリアジン誘導体とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物をポリアセタール樹脂に添加することで、耐モールドデポジット性と成型品表面の外観性を同時に改良したポリアセタール樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

【課題が解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、意外にも(A)ボ\*

一般式(Ⅲ)



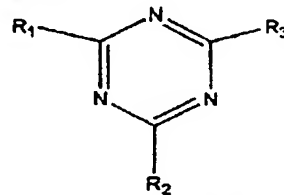
(式中、R<sub>9</sub>は炭素数1~10の炭化水素である。R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

\*リアセタール樹脂に、(B)下記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)で表されるトリアジン誘導体の少なくとも1種以上と、(C)上記トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物を添加することにより、電気機器や電子機器の機構部品、自動車部品、その他の機構部品を成形加工する際に重要な耐モールドデポジット性や、成型品表面の外観性を改良したポリアセタール樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

10 【化5】

一般式(I)

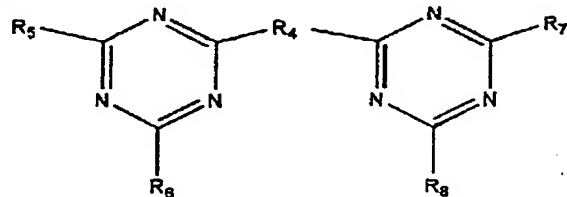


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【0009】

【化6】

一般式(Ⅱ)



(式中、R<sub>4</sub>は炭素数1~10の炭化水素である。

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、およびR<sub>8</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

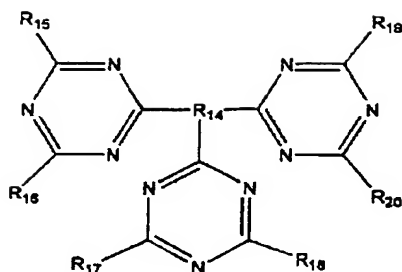
【0010】

【化7】

【0011】

【化8】

## 一般式 (IV)



(式中、 $R_{14}$ は炭素数1～10の炭化水素である。

$R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、及び $R_{20}$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【0012】以下、本発明の構成について詳細に述べる。本発明でいうポリアセタール樹脂とは、ホルムアルデヒド単量体、またはその3量体(トリオキサン)もしくは4量体(テトラオキサン)等の環状オリゴマーを原料として製造された、実質的にオキシメチレン単位からなるオキシメチレンホモポリマーに末端安定化を行って得られたポリオキシメチレンホモポリマー、ならびに上記原料とヒンダードフェノール系酸化防止剤を10～500ppm添加されたエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、1,3-ジオキサラン、1,4-ブタンジオール、グリコールのホルマールや、ジグリコールのホルマール等の環状ホルマール等から製造された、炭素数2～8のオキシアルキレン単位を0.1～20重量%含有する、オキシメチレン-オキシアルキレンコポリマーの末端安定化処理を行って得られたポリオキシメチレンコポリマーを挙げることができる。

【0013】また、本発明におけるポリアセタール樹脂は、分岐した構造の分子鎖よりなるオキシメチレン-オキシアルキレンコポリマーでもよいし、またポリオキシメチレン(POM)ブロックを50重量%以上と、オキシメチレンの繰り返し単位を50重量%以上含むPOMとは異なるポリマーブロック50重量%未満とからなるブロックポリマーのようなオキシメチレン系ブロックコポリマーであってもよい。

【0014】モノマーであるエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、1,3-ジオキサラン、1,4-ブタンジオールに添加することができるヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、 $n$ -オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、 $n$ -オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、 $n$ -テトラデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサ

ンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1,4-ブタンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、

10 【0015】3,9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、 $N$ 、 $N'$ -ビス-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、 $N$ 、 $N'$ -テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルジアミン、 $N$ 、 $N'$ -ビス-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、 $N$ 、 $N'$ -サリチロイル- $N'$ -サリチリデンヒドラジン、3-( $N$ -サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、 $N$ 、 $N'$ -ビス-[2-{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]オキシアミド等が挙げられる。

【0016】好ましくは、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]及びテトラキス[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンである。本発明において用いられるポリアセタール樹脂の製造方法は、特に限定するものではなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、共重合の場合を例にとれば、トリオキサン及びモノマーである環状エーテルを、それらの原料モノマー中に含まれる水、メタノール、蟻酸等の不純物化合物を蒸留及び吸着等の方法によって除去し、共重合する。得られたポリマーを2軸押し機等によって処理し、末端安定化すること等で得ることが出来る。

40 【0017】重合方法は塊状重合で行われ、バッチ式、連続式の何れの方法によっても可能である。バッチ式重合装置としては、一般に攪拌機付きの反応槽が使用できる。また、連続式としては、コニーダー、2軸スクレーパー式連続押し混練機、2軸パドル型連続混合機等のセルフクリーニング型混合機が使用出来る。重合条件は、常圧下で60℃～200℃の温度範囲で行われる。重合触媒は、一般に三弗化硼素、三弗化硼素水和物及び酸素原子または硫黄原子を含む有機化合物と三弗化硼素との配位錯化合物が用いられ、ガス状または適当な有機溶剤の溶液として使用される。得られたポリマーは活性な重合

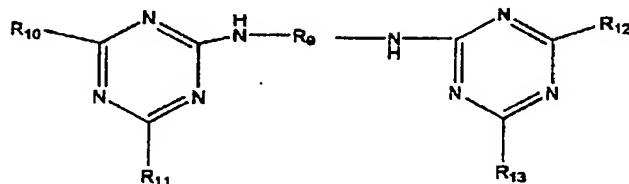
触媒を含有している為、重合触媒の失活を行うことが望ましい。

【0018】重合触媒の失活方法は、塩基性物質を含む水溶液中または有機溶媒中で行われる。その他の失活方法としては、塩基性物質を末端安定化前のポリアセタール樹脂に添加し、押出機を用いて溶融状態で失活する方法も使用可能である。失活に使用される塩基性物質としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機弱酸塩、有機酸塩等が挙げられる。具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの水酸化物、炭酸塩、燐酸塩、珪酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、パルミチン酸塩、蔞酸塩等である。また、ヒンダードアミン、アンモニア水及び、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン化合物も失活剤として用いることが出来る。

【0019】重合触媒失活後のポリマーの末端安定化処理方法は、例えば、(1)溶融状態のポリマーに少なくとも一種の水酸基含有化合物を注入し、ついで混練する工程、及び(2)注入された上記塩基性物質の蒸気及び遊離のホルムアルデヒドを開放する工程の少なくとも2段階の工程からなる末端安定化のための操作を連続的に実施できる2軸スクルー押出機等によって、溶融したポリアセタール樹脂から揮発成分を除去することで、末端安定化する。上記の少なくとも一種の水酸基含有化合物、またはそれらの混合物を注入し、ついで混練する際、pH調整剤としてトリエチルアミン等の塩基性物質を添加することが望ましい。本願発明の好ましいポリアセタール樹脂は、ホルムアルデヒドガス発生量が500ppm以下のポリアセタール樹脂であり、更に好ましくは300ppm以下のポリアセタール樹脂である。

【0020】ポリアセタール樹脂のホルムアルデヒドガス発生量は、以下の方法によって定量することができる。末端安定化を行ったポリアセタール樹脂をアルミ製容器に入れ、窒素雰囲気下で230℃、50分間加熱溶解させ、その時に発生したホルムアルデヒドガスを亜硫酸\*

一般式(Ⅲ)



(式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>は炭素数1～10の炭化水素である。

R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【0024】

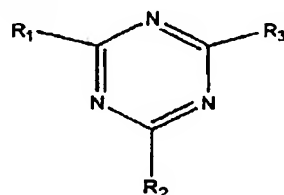
【化12】

\* 酸ナトリウム水溶液に吸収させ、0.01規定の硫酸で滴定し、硫酸の滴定量からホルムアルデヒドガス発生量を求める方法である。本願発明で言うトリアジン誘導体(B)としては、下記一般式(I)～(IV)で表されるトリアジン誘導体である。

【0021】

【化9】

一般式(I)

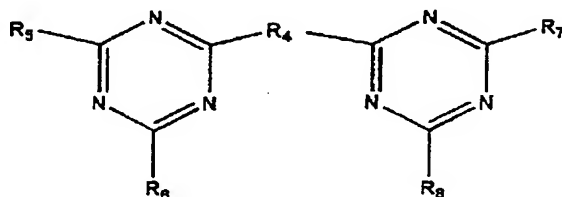


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【0022】

【化10】

一般式(Ⅱ)

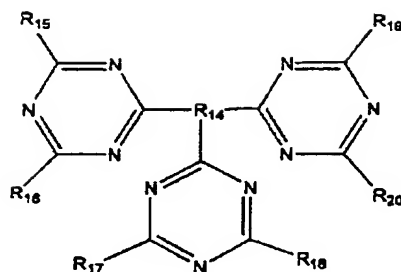


(式中、R<sub>5</sub>は炭素数1～10の炭化水素である。

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【0023】

【化11】



(式中、R<sub>14</sub>は炭素数1～10の炭化水素である。

R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、及びR<sub>20</sub>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

【0025】具体的には、グアナミン、メラミン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N,N-ジフェニルメラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N'-トリフェニルメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、アメリン、2,4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2,4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン、2-オキシ-4,6-ジアミノ-sym-トリアジン、1,1-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)メタン、1,2-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)エタン(別称:サクシノグアナミン)、1,3-ビス-(3,5)-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)プロパン、1,4-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ブタン、メチレン化メラミン、エチレンジメラミン、トリグアナミンが挙げられ、中でも好ましくはメラミンである。このメラミンの平均粒子径は5 μm以下であり、好ましくは1 μm以下である。

【0026】本願発明でいうトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)としては、上記トリアジン誘導体(B)とシアヌール酸からなる化合物である。具体的には、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンシアヌレート、トリグアナミンシアヌレートが挙げられる。好ましくは、メラミンシアヌレートである。このトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)は、平均粒子径が5 μm以下であり、更に好ましくは1 μm以下である。トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物中に存在するシアヌール酸は、トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物に対して、0.01

～3重量%含有しているものであり、更に好ましくは0.1～1重量%である。また、トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物は、無機系或いは有機系の表面処理剤で表面処理を施されたものであってもよい。

【0027】これらトリアジン誘導体(B)とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)の重量比率{(B)/(C)}は、0.0005～300であり、重量比率がこの範囲以上でも範囲以下であっても、耐モールドデポジット性と成型品表面の外観性は改良することができない。好ましくは、0.005～40の範囲である。更に好ましくは、0.01～10の範囲である。トリアジン誘導体(B)とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)のトータル添加量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01～6重量部である。トリアジン誘導体(B)とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)のトータル添加量がこの範囲以上である場合、耐モールドデポジット性と成型品表面の外観性は改良することができない。一方、この範囲以下の場合、ポリアセタール樹脂に耐熱エージング性を付与することが出来ない。好ましい添加量は、0.05～4重量部であり、更に好ましくは0.1～1重量部である。

【0028】トリアジン誘導体(B)とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)の添加方法は、それぞれ単独でポリアセタール樹脂に添加しても良いが、予めトリアジン誘導体(B)とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)をヘンシェル混合機等で混合したものをを用いる方がより本願の効果を発揮する。また、ポリアセタール樹脂に添加した後の熔融混練は、押出機等の熔融混練機を用いる場合、ポリアセタール樹脂の樹脂温度で170～260℃が好ましく、更には190℃～230℃の樹脂温度の範囲で熔融混練することが好ましい。本発明の熱可塑性樹脂組成物には更に酸化防止剤、ポリアミド、塩基性物質、耐候(光)安定剤、離型剤、顔料等の着色剤の少なくとも1種以上を添加しても良い。これら添加剤の添加量は、本願の目的とする耐モールドデポジット性と成形品の表面外観性を損なわない範囲で適宜選択することができる。

【0029】酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の一種又は2種以上を用いることができる。例えば、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1,4-ブタンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-

ープロピオネート〕、トリエチレングリコールービスー  
〔3ー(3ー $\alpha$ -ブチルー5ーメチルー4ーヒドロキシ  
フェニル)ープロピオネート〕、

【0030】テトラキス〔メチレンー3ー(3', 5'  
ージエー $\alpha$ -ブチルー4'ーヒドロキシフェニル)プロピ  
オネート〕メタン、3, 9ービス〔2ー(3ー(3ー $\alpha$ -  
ブチルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニル)プロ  
ピオニルオキシ)ー1, 1ージメチルエチル〕ー2,  
4, 8, 10ーテトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカ  
ン、N, N'ービスー3ー(3', 5'ージエー $\alpha$ -ブチ  
ルー4'ーヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメ  
チレンジアミン、N, N'ーテトラメチレンービスー3  
ー(3'ーメチルー5'ー $\alpha$ -ブチルー4'ーヒドロキ  
シフェノール)プロピオニルジアミン、N, N'ービス  
ー〔3ー(3, 5ージエー $\alpha$ -ブチルー4ーヒドロキシフ  
ェノール)プロピオニル〕ヒドラジン、N, ーサリチロ  
イルーN'ーサリチリデンヒドラジン、3ー(Nーサリ  
チロイル)アミノー1, 2, 4ートリアゾール、N,  
N'ービスー〔2ー(3ー(3, 5ージエー $\alpha$ -ブチル  
ー4ーヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチ  
ル〕オキシアミド等が挙げられる。これらの酸化防止剤  
は1種若しくは2種以上を組合せた添加しても良い。

【0031】ポリアミド類の例としては、ナイロン4ー  
6、ナイロン6、ナイロン6ー6、ナイロン6ー10、  
ナイロン6ー12、ナイロン12等のポリアミド樹脂、  
及びこれらの共重合体、例えば、ナイロン6/6ー6/6  
ー10、ナイロン6/6ー12等を挙げることができる。  
また、アクリルアミド及びその誘導体、アクリルア  
ミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとの共重合体  
としては、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニル  
モノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得ら  
れたポリー $\beta$ -アラニン共重合体を挙げることができ  
る。これらのポリアミド類は、一種類で用いても良い  
し、2種類以上を組み合わせても良い。

【0032】塩基性物質としては、アルカリ金属若しく  
はアルカリ土類金属の水酸化物、塩化物、無機酸塩、カ  
ルボン酸塩の1種以上である。具体的には、水酸化カル  
シウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸カ  
ルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、塩化カル  
シウム、塩化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグ  
ネシウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸マグネシ  
ウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシ  
ウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸カルシウム、ベヘン  
酸マグネシウム等が挙げられる。これらの塩基性物質は  
1種で用いても良いし、2種以上を組合せて用いても良  
く、何等制限するものではない。好ましくは、アルカリ  
金属若しくはアルカリ土類金属のカルボン酸塩である。  
耐候(光)安定剤としては、ベンゾトリアゾール系若し  
くは蔭酸アニリド系紫外線吸収剤とヒンダードアミン系  
光安定剤の1種以上である。

【0033】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として  
は、例えば2ー(2'ーヒドロキシー5'ーメチルーフ  
ェニル)ベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシ  
ー3', 5'ージエー $\alpha$ -ブチルーフェニル)ベンゾトリ  
アゾール、2ー(2'ーヒドロキシー3', 5'ージ  
イソアミルーフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー  
(2'ーヒドロキシー3', 5'ービスー( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジ  
メチルベンジル)フェニル)ー2Hーベンゾトリアゾ  
ール、2ー(2'ーヒドロキシー4'ーオクトキシフェニ  
ル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。一方、シュウ  
酸アニリド系紫外線吸収剤としては、例えば、2ーエト  
キシー2'ーエチルオキサリッックアシッドビスアニリ  
ド、2ーエトキシー5'ー $\alpha$ -ブチルー2'ーエチルオキ  
ザリッックアシッドビスアニリド、2ーエトキシー3'ー  
ドデシルオキサリッックアシッドビスアニリド等が挙げら  
れる。これらの紫外線吸収剤はそれぞれ単独で用いても  
良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0034】ヒンダードアミン系光安定剤としては、4  
ーアセトキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジ  
ン、4ーステアロイルオキシー2, 2, 6, 6ーテトラ  
メチルピペリジン、4ーアクリロイルオキシー2, 2,  
6, 6ーテトラメチルピペリジン、4ー(フェニルアセ  
トキシ)ー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン4  
ーベンゾイルオキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピ  
ペリジン、4ーメトキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチ  
ルピペリジン、4ーステアリルオキシー2, 2, 6, 6  
ーテトラメチルピペリジン、4ーシクロヘキシルオキシ  
ー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン、4ーベン  
ジルオキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジ  
ン、4ーフェノキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピ  
ペリジン、4ー(エチルカルバモイルオキシ)ー2,  
2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン、4ー(シクロヘ  
キシルカルバモイルオキシ)ー2, 2, 6, 6ーテトラ  
メチルピペリジン、4ー(フェニルカルバモイルオキ  
シ)ー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン、ビス  
(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ービペリジン)ー  
カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6ーテトラメチル  
ー4ービペリジル)ーオキサレート、ビス(2, 2, 6,  
6ーテトラメチルー4ービペリジル)ーマロネート、ビ  
ス(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ービペリジル)  
ーセバケート、ビス(2, 2, 6, 6ーテトラメチル  
ー4ービペリジル)ーアジベート、ビス(2, 2, 6, 6  
ーテトラメチルー4ービペリジル)ーテレフタレート、  
1, 2ービス(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ービ  
ペリジルオキシ)ーエタン、

【0035】 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ービス(2, 2, 6, 6ーテトラ  
メチルー4ービペリジルオキシ)ー $p$ ーキシレン、ビス  
(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ービペリジル)トリ  
レンー2, 4ージカルバメート、ビス(2, 2, 6,  
6ーテトラメチルー4ービペリジル)ーヘキサメチレン

-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート、1-(2-(3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-4-(3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノールと $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン)ジエタノールとの縮合物等が挙げられる。上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また紫外線吸収剤と組み合わせ用いてもよい。

【0036】離型剤としては、脂肪酸エステル、ポリアルキレングリコール、アミド基を有する脂肪族化合物から選ばれる1種以上である。脂肪酸エステルとしては、多価アルコールと脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物で、好ましくは10以上の炭素原子を含有する少なくとも1種の飽和または不飽和脂肪酸と2~6個の炭素原子を含有する多価アルコールから誘導されたものである。脂肪酸エステル化合物を調整するのに使用する多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコールジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトールの中から選ばれた1種以上である。

【0037】又脂肪酸としては、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラギン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸は、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸及びかかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

【0038】上記脂肪酸エステル化合物の内、好ましくはパルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸から選ばれた脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトール、(ポリ)エチレングリコールから選ばれた多価アルコールとから誘導された脂

肪酸エステルである。これらの脂肪酸エステル化合物の水酸基は有っても良いし、無くても良い。何等制限するものではない。例えば、モノエステルであってもジエステル、トリエステルで有っても良い。また硫酸等で水酸基が封鎖されていても良い。

【0039】好ましい脂肪酸エステル化合物を例示すると、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジパルミテート、グリセリントリパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンジベヘネート、グリセリントリベヘネート、グリセリンモノモンタネート、グリセリンジモンタネート、グリセリントリモンタネート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールジパルミテート、ペンタエリスリトールトリパルミテート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジベヘネート、ペンタエリスリトールトリベヘネート、

【0040】ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールモノモンタネート、ペンタエリスリトールジモンタネート、ペンタエリスリトールトリモンタネート、ペンタエリスリトールテトラモンタネート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタントリパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ソルビタンジベヘネート、ソルビタントリベヘネート、ソルビタンモノモンタネート、ソルビタンジモンタネート、ソルビタントリモンタネート、ソルビトールモノパルミテート、ソルビトールジパルミテート、ソルビトールトリパルミテート、ソルビトールモノステアレート、ソルビトールジステアレート、ソルビトールトリステアレート、ソルビトールモノベヘネート、

【0041】ソルビトールジベヘネート、ソルビトールトリベヘネートソルビトールモノモンタネート、ソルビトールジモンタネート、ソルビトールトリモンタネート、(ポリ)エチレングリコールモノパルミテート、(ポリ)エチレングリコールモノステアレート、(ポリ)エチレングリコールモノベヘネート、(ポリ)エチレングリコールモノモンタネート、(ポリ)エチレングリコールジパルミテート、(ポリ)エチレングリコールジステアレート、(ポリ)エチレングリコールジベヘネート、(ポリ)エチレングリコールジモンタネートである。また、ほう酸等で水酸基を封鎖した脂肪族エステル化合物としてグリセリンもの脂肪酸エステルのほう酸エステル(特開昭49-60762号)がある。これらの脂肪酸エステル化合物はそれぞれ単独で用いても良い



し、2種以上の混合物であっても良い。

【0042】ポリアルキレングリコールとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロルヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、オキセパンからなる重合体であって、アルキレンオキシドの重付加モル数は、50~20000の範囲である。これらのポリアルキレングリコールはそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良く、何等制限するものではない。アミド基を有する脂肪族化合物としては、例えば、エチレンビスバルミチン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、及びエチレンビスエルカ酸アミド等を挙げることができる。これらのアミド基を有する脂肪族化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0043】顔料等の着色剤としては、無機系顔料、有機系顔料のいずれも用いることができる。具体例としては、無機系顔料としては、ルチル型又はアナターゼ型の酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、群青、チタニイエローなどであり、有機系顔料としては、キナクリドン系、モノアゾ系、オキサジン系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、アンスラキノ系、イソインドリン系、ペリレン系などである。その他の顔料としては、蛍光顔料とメタリック顔料があり、1種若しくは2種以上を組合せて用いても良い。も本発明に用いることができ、何等制限するものではない。これら顔料の添加量は、本願の目的である耐モールドデポジット性と成形品表面の外観性を損なわない範囲で適宜選択して用いることができる。

【0044】本発明においては、酸化防止剤、ポリアミド化合物、塩基性物質、耐候(光)安定剤、離型剤、顔料以外にも、所望に応じて通常用いられている公知の添加剤を、本願の目的を妨げない範囲で用いることができる。これらの添加剤の添加形態は、粉体であっても溶解状態であっても構わない。一般には押出し機等の熔融混練機を用いる。この時の押出し機は、1軸であっても2

軸であっても構わない。また、ポリアセタール樹脂の重合時に添加剤を加えても構わない。この場合、押出し機温度は特に制限するものではなく、ポリアセタール樹脂が熔融可能であり且つ熱分解しない温度範囲で熔融混練することが好ましい。本発明樹脂組成物を成形する方法については、特に制限はなく、押出し成形、射出成形、圧縮成形、真空成形、吹き出し成形、発泡成形等の公知の成形方法によって成形することができる。

【0045】

10 【発明の実施の形態】以下に、実施例、比較例を挙げ本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何等制限されるものではない。ポリアセタール樹脂のホルムアルデヒドガス発生量とポリアセタール樹脂組成物の耐MD性、成型品の外観性の評価は以下に示した方法に従って評価した。

(1)ホルムアルデヒドガス発生量

3gのポリアセタール樹脂をアルミ製容器に入れ、窒素気流下(6リッター/時間)で230℃、50分間加熱溶解させ、その時に発生したホルムアルデヒドを、1m  
20 o l/リットルの亜硫酸ナトリウム水溶液に吸収させ、0.01規定の硫酸で滴定し、ホルムアルデヒドガス発生量を求め、ポリアセタール樹脂の重量当たりの重量ppmで表した。

【0046】(2)耐モールドデポジット性の評価

下記装置及び条件で成形を行い、ポリアセタール樹脂組成物の耐MD性を評価した。

成形機：東洋機械金属(株)製 Ti-30G2成形機  
シリンダー温度：200℃、230℃

金型温度：30℃

30 射出圧力：750kg・cm<sup>2</sup> G

射出時間：5秒

冷却時間：10秒

試験片のサイズ：45mm×14mm×2mm

ゲート：1点 ビンゲート(1.5mm)

ガス抜け有り

評価：下記表1に示した判定基準に従って耐モールドデポジット性を判定した。

【0047】

【表1】

表1

判定	詳細な説明
1	キャビテ-の内側及び外側(成形品の輪郭部)共、モ-ルドデポジットの発生は観察されなかった。
2	キャビテ-の内側には、モ-ルドデポジットの発生は観察されなかったが、キャビテ-の外側(成形品の輪郭部)に僅かにモ-ルドデポジットが観察された。
3	キャビテ-全面積に対して、5%程度の広さでモ-ルドデポジットが発生した。
4	キャビテ-全面積に対して、30%程度の広さでモ-ルドデポジットが発生した。
5	キャビテ-全面積に対して、50%以上の広さでモ-ルドデポジットが発生した。

【0048】(3) 成型品の外観性の評価

① 成形品のゲ-ト部フローマーク

下記条件で成形片を成形し評価した。

成形機：住友重機械工業(株)製ネスタ-ル射出成形機

プロマト P165/75

シリンダー温度：200℃

金型温度：80℃

射出圧力：1280 kg/cm<sup>2</sup> G

\* 射出時間：25秒

20 冷却時間：15秒

試験片のサイズ：130mm×110mm×3mm

ゲ-ト：2点 ビンゲ-ト (1.5mm)

評価：下記表2に示した判定基準に従ってゲ-ト部のフローマークを判定した。

【0049】

\* 【表2】

表2

判定	詳細な説明
1	ゲ-ト部のフローマークが、ゲ-ト部中央から直径3mm以下の大きさである。
2	ゲ-ト部のフローマークが、ゲ-ト部中央から直径5mm以下の大きさである。
3	ゲ-ト部のフローマークが、ゲ-ト部中央から直径10mm以下の大きさである。
4	ゲ-ト部のフローマークが、ゲ-ト部中央から直径15mm以下の大きさである。
5	ゲ-ト部のフローマークが、ゲ-ト部中央から直径20mm以上の大きさである。

【0050】② アニール後の成形品の表面状態(トリアジン誘導体のブリード発生の有無)

&lt;成形条件&gt; 下記条件で成形片を成形し評価した。

成形機：住友重機械工業(株)製ネスタ-ル射出成形機

プロマト P165/75

シリンダー温度：200℃

金型温度：80℃

射出圧力：1280 kg/cm<sup>2</sup> G

射出時間：25秒

冷却時間：15秒

試験片のサイズ：130mm×110mm×3mm

ゲ-ト：2点 ビンゲ-ト (1.5mm)

【0051】&lt;アニール条件&gt; 上記条件で成形した成形品を以下のアニール条件でアニールし、成形品表面に析

出したトリアジン誘導体のブリード状態を観察、評価した。

○アニール条件

60℃、湿度90%の恒温恒湿器に成形品を24時間放置し、更に23℃で湿度50%の恒温室に24時間置く。

その後、成形品の表面に析出した添加剤を赤外吸収＊

＊スペクトルによってトリアジン誘導体であることを確認し、更に成形品の表面状態を下記判定基準に従って評価した。

【0052】

【表3】

表3

判定	詳細な説明
1	成形品表面にトリアジン誘導体が全く析出しなかった。
2	成形品の全表面積に対して、5%程度の広さでトリアジン誘導体が薄らと析出した。
3	成形品の全表面積に対して、10%程度の広さでトリアジン誘導体が白っぽく析出した。
4	成形品の全表面積に対して、20%程度の広さでトリアジン誘導体が白っぽく析出した。
5	成形品の全表面積に対して、30%以上の広さでトリアジン誘導体が白っぽく析出した。

【0053】以下の実施例、比較例で使用したポリアセタール樹脂及び添加剤は次の通りである。

(4) ポリアセタール樹脂  
【表4】

表4

ポリアセタール樹脂の種類	メルトインデックス (g/10分)	ホルムアルデヒド ガス発生量 (ppm)	詳細な説明
a-1	10	1200	トリオキシサンと1,3-ジオキシサンとの共重合体であって、1,3-ジオキシサンはトリオキシサン1molに対して、4.0mol%である。末端安定化したポリアセタールコポリマー
a-2	10	460	同上
a-3	10	240	同上

【0054】(5) アミノ置換トリアジン類化合物 \*40\*【表5】

表5

記号	名称	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
b-1	メラミン	4.2
b-2	メラミン	0.7

【0055】(6) トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物

【表6】

表6

記号	名称	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	シアヌール酸 含有量(質量%)
c-1	メラミンヌレート	4.3	0.2
c-2	同上	0.6	0.3
c-3	同上	4.2	2.1
c-4	同上	0.5	0.04

(7) トリアジン誘導体(B)とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)の添加剤調整方法  
【0056】

【調整例】〔添加剤(d-1)の調整〕トリアジン誘導体(b-2) 0.05gとトリアジン誘導体/シアヌール酸からなる化合物(c-2) 500gをヘンシェル混合機に入れ、860rpmの回転速度で2分間、均一混合した。ここで得られた添加剤(d-1)を実施例及び\*20

\*比較例で用いた。

〔添加剤(d-2)～(d-7)の調整〕下記表7記載の添加剤は、上記添加剤(d-1)と同様の操作を行い、調整した。得られた添加剤(d-2)～(d-7)を実施例及び比較例で用いた。

【0057】

【表7】

表7

記号	トリアジン誘導体(B)		トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)		(B)/(C) 重量比
	種類	重量(g)	種類	重量(g)	
d-1	b-2	0.35	c-2	500	0.0007
d-2	b-2	2.5	c-2	500	0.005
d-3	b-2	15	c-2	500	0.03
d-4	b-2	300	c-2	50	6
d-5	b-2	300	c-2	10	30
d-6	b-2	300	c-2	2	150
d-7	b-2	300	c-2	1.2	250

【0058】(8) その他添加剤

【表8】

表8

記号	名称
a-1	トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]
a-2	ポリアミド 6, 6
a-3	エチレングリコールジステアリン酸エステル
a-4	2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2H-ベンゾトリアゾール
a-5	ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート
a-6	ステアリン酸カルシウム
a-7	ユビテックスOB (蛍光顔料)

【0059】

【実施例1】ホルムアルデヒドガス発生量が1200 ppmのポリアセタール樹脂(a-1)100重量部に対して、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量部とトリアジン誘導体(b-1)0.3重量及びトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(c-2)0.05重量部をヘンシェル混合機に投入し、860rpmの回転速度で2分間、均一に混合し排出した。得られた混合物を30mmのベント付き2軸押し出し機(L/D:32)で熔融混練し、ペレット化した。この時のシリンダー温度は200℃(樹脂温度:204℃)吐出量を5kg/hr、スクリュウ回転数を100rpm、ベント真空度を30 Torrとした。このペレット化したポリアセタール樹脂組成物を80℃で5時間乾燥した後、耐モールドデポジット性と成形品表面外観性の評価を行った。組成を表9に、評価結果を表15に示した。

【実施例2、3】ポリアセタール樹脂の種類を変えた以外は、実施例1と同様の操作を行った。組成を表9に、評価結果を表15に示した。

【0060】

【実施例4】ホルムアルデヒドガス発生量が240 ppm

mのポリアセタール樹脂(a-3)100重量部に対して、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量部とトリアジン誘導体(b-2)0.3重量及びトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(c-1)0.05重量部をヘンシェル混合機に投入し、860rpmの回転速度で2分間、均一に混合し排出した。得られた混合物を30mmのベント付き2軸押し出し機(L/D:32)で熔融混練し、ペレット化した。この時のシリンダー温度は200℃(樹脂温度:203℃)吐出量を5kg/hr、スクリュウ回転数を100rpm、ベント真空度を30 Torrとした。このペレット化したポリアセタール樹脂組成物を80℃で5時間乾燥した後、耐モールドデポジット性と成形品表面外観性の評価を行った。組成を表9に、評価結果を表15に示した。

【0061】

【実施例5~7】トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物の種類を変えた以外は、実施例4と同様の操作を行った。組成を表9に、評価結果を表15に示した。

【表9】

表9

実施例	ポリアセタール樹脂		トリアジン誘導体(B)		トリアジン誘導体とアヌール酸 からなる化合物(C)		(B)/(C) 重量比	(B)+(C) トータル添加量 (重量部)
	樹脂	重量部	種類	重量部	種類	重量部		
1	a-1	100	b-1	0.3	c-2	0.05	6	0.35
2	a-2	100	b-1	0.3	c-2	0.05	6	0.35
3	a-3	100	b-1	0.3	c-2	0.05	6	0.35
4	a-3	100	b-2	0.3	c-1	0.05	6	0.35
5	a-3	100	b-2	0.3	c-2	0.05	6	0.35
6	a-3	100	b-2	0.3	c-3	0.05	6	0.35
7	a-3	100	b-2	0.3	c-4	0.05	6	0.35

[0062]

\* \* [表10]

表15

実施例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
1	3	3	3	3
2	3	3	2	3
3	2	3	2	3
4	1	2	2	3
5	1	2	1	2
6	2	3	1	2
7	1	2	2	3

[0063]

【実施例8】ホルムアルデヒドガス発生量が240ppmのポリアセタール樹脂(a-3)100重量部に対して、トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を0.3重量部と添加剤(d-1)0.3重量部をヘンシェル混合機に投入し、860rpmの回転速度で2分間、均一に混合し排出した。得られた混合物

を30mmのベント付き2軸押出し機(L/D:32)で熔融混練し、ペレット化した。この時のシリンダー温度は200℃(樹脂温度:204℃)吐出量を5kg/hr、スクリー回転数を100rpm、ベント真空度を30Torrとした。このペレット化したポリアセタール樹脂組成物を80℃で5時間乾燥した後、耐モールドデポジット性と成形品表面外観性の評価を行った。組成を表10に、評価結果を表16に示した。

【0064】

【実施例9～14】添加剤(D)の種類を変えた以外は、実施例8と同様の操作を行った。組成を表10に、\*

\* 評価結果を表16に示した。

【表11】

表10

実施例	ポリアセタール樹脂		添加剤(D)	
	種類	重量部	種類	重量部
8	a-3	100	d-1	0.3
9	a-3	100	d-2	0.3
10	a-3	100	d-3	0.3
11	a-1	100	d-4	0.3
12	a-1	100	d-5	0.3
13	a-1	100	d-6	0.3
14	a-1	100	d-7	0.3

【0065】

※ ※【表12】

表16

実施例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
8	1	2	2	1
9	1	1	2	1
10	1	1	1	1
11	1	1	1	1
12	1	1	1	2
13	1	2	1	2
14	1	2	2	2

【0066】

【実施例15】ホルムアルデヒドガス発生量が240 ppmのポリアセタール樹脂(a-3)100重量部に対して、トリエチレングリコールビス-

ーブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量部と添加剤(d-4)0.03重量部をヘンシェル混合機に投入し、860rpmの回転速度で2分間、均一に混合し排出した。得られた混



合物を30mmのペント付き2軸押し機(L/D:32)で熔融混練し、ペレット化した。この時のシリンダー温度は200℃(樹脂温度:203℃)吐出量を5kg/hr、スクリー回転数を100rpm、ペント真空度を30 Torrとした。このペレット化したポリアセタール樹脂組成物を80℃で5時間乾燥した後、耐モールドデポジット性と成形品表面外観性の評価を行った。更に引張り試験用成形品を成形し、23℃で50%の湿度に保たれた恒温室に2日間後、150℃での耐熱\*

\*エージング性の評価を行い、20%強度低下に要する日数をもって評価した。組成を表11に、評価結果を表17に示した。

【0067】

【実施例16~20】添加剤(d-4)の添加量を変えた以外は、実施例15と同様の操作を行った。組成を表11に、評価結果を表17に示した。

【表13】

表11

実施例	ポリアセタール樹脂		添加剤(D)	
	種類	重量部	種類	重量部
15	a-3	100	d-4	0.03
16	a-3	100	d-4	0.07
17	a-3	100	d-4	0.35
18	a-3	100	d-4	0.7
19	a-3	100	d-4	3
20	a-3	100	d-4	5

【0068】

【表14】

表17

実施例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性		160℃、耐熱エージング性 20%減速低下に要する 日数(day)
	シリンダー温度: 200℃	シリンダー温度: 230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性	
15	1	1	1	1	13
16	1	1	1	1	20
17	1	1	1	1	25
18	1	1	1	1	27
19	1	2	2	2	28
20	1	2	2	2	28

【0069】

【実施例21】ホルムアルデヒドガス発生量が240 ppmのポリアセタール樹脂(a-3)100重量部に対して、トリエチレングリコールビス-(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)を0.3重量部と添加剤(d-4)0.35重量部及びポリアミド6,6(e-2)0.05重量部をヘンシェル混合機に投入し、860rpmの回転速度で2分間、均一に混合し排出した。得られた混合物を30mmのベント付き2軸押し出し機(L/D:32)で熔融混練し、ペレット化した。この時のシリンダー温度は200℃(樹脂温度:202℃)吐出量を5kg/h、スクリー回転数を100rpm、ベント真空度を30Torrとした。このペレット化したポリアセタール樹脂組成物を80℃で5時間乾燥した後、耐モールドデポジット性と成形品表面外観性の評価を行った。組成

を表12に、評価結果を表18に示した。

【実施例22~24】添加剤(E)の種類を変えた以外は実施例21と同様の操作を行った。組成を表12に、評価結果を表18に示した。

【0070】

【実施例25】ホルムアルデヒドガス発生量が240 ppmのポリアセタール樹脂(a-3)100重量部に対して、添加剤(d-4)0.35重量部とポリアミド6,6(e-2)0.05重量部、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2H-ベンゾトリアゾール)0.5重量部、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート0.25重量部をそれぞれヘンシェル混合機に投入し、860rpmの回転速度で2分間、均一に混合し排出した。得られた混合物を30mmのベント付き2軸押し出し機(L/D:32)で熔融混練し、ペレット

化した。この時のシリンダー温度は200℃（樹脂温度：200℃）吐出量を5kg/hr、スクリー回転数を100rpm、ベント真空度を30Torrとした。このペレット化したポリアセタール樹脂組成物を80℃で5時間乾燥した後、耐モールドデポジット性と成形品表面外観性の評価を行った。組成を表12に、評価\*

表12

実施例	ポリアセタール樹脂		添加剤 (D)		その他添加剤 (E)	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
21	a-3	100	d-4	0.35	e-2	0.05
22	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-3	0.05 0.05
23	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-3 e-6	0.05 0.05 0.15
24	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-3 e-7	0.05 0.05 0.001
25	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-4 e-5	0.3 0.5 0.25
26	a-3	100	d-4	0.35	e-2 e-3 e-4 e-5 e-6	0.05 0.05 0.5 0.25 0.15

\* 結果を表18に示した。

【実施例26】添加剤(E)の種類を変えた以外は実施例25と同様の操作を行った。組成を表12に、評価結果を表18に示した。

【0071】

【表15】

【0072】

※ ※ 【表16】

表18

実施例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
21	1	1	1	1
22	1	1	1	1
23	1	1	1	1
24	1	1	1	1
25	1	2	2	1
26	1	2	2	1

【0073】

【実施例27】ホルムアルデヒドガス発生量が240p 50 pmのポリアセタール樹脂(a-3)100重量部に対して、トリエチレングリコールビスー[3-(3-t

ーブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量部と添加剤(d-4)0.35重量部をヘンシェル混合機に投入し、860rpmの回転速度で2分間、均一に混合し排出した。得られた混合物を30mmのベント付き2軸押し出し機(L/D:32)で熔融混練し、ペレット化した。この時のシリンダー温度は170℃(樹脂温度:175℃)吐出量を5kg/hr、スクリー回転数を100rpm、ベント真空度を30Torrとした。このペレット化したポリアセ

表13

実施例	ポリアセタール樹脂		添加剤(D)	
	種類	重量部	種類	重量部
27	a-3	100	d-4	0.35
28	a-3	100	d-4	0.35

\*セタール樹脂組成物を80℃で5時間乾燥した後、耐モールドデポジット性と成形品表面外観性の評価を行った。組成を表13に、評価結果を表19に示した。

【実施例28】熔融混練時のシリンダー温度を260℃(樹脂温度:261℃)に設定変更した以外は、実施例27と同様の操作を行った。組成を表13に、評価結果を表19に示した。

【0074】

【表17】

【0075】

※20※【表18】

表19

実施例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
27	1	1	3	3
28	2	3	2	1

【0076】

【比較例1】ホルムアルデヒドガス発生量が1200ppmのポリアセタール樹脂(a-1)100重量部に対して、トリエチレングリコールビスー[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量部とトリアジン誘導体(b-1)0.3重量部をヘンシェル混合機に投入し、860rpmの回転速度で2分間、均一に混合し排出した。得られた混合物を30mmのベント付き2軸押し出し機(L/D:32)で熔融混練し、ペレット化した。この時のシリンダー温度は200℃(樹脂温度:203℃)吐出量を5kg/hr、スクリー回転数を100rpm、ベント真空度を30Torrとした。このペレット化したポリアセタール樹脂組成物を80℃で5時間乾燥した後、耐モールドデポジット性と成形品表面外観性の評価を行った。組成を表14に、評価結果を表20に示した。

【0077】

【比較例2】ホルムアルデヒドガス発生量が1200ppmのポリアセタール樹脂(a-1)100重量部に対して、トリエチレングリコールビスー[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量部とトリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(c-3)0.3重量部をヘンシェル混合機に投入し、860rpmの回転速度で2分間、均一に混合し排出した。得られた混合物を30mmのベント付き2軸押し出し機(L/D:32)で熔融混練し、ペレット化した。この時のシリンダー温度は200℃(樹脂温度:204℃)吐出量を5kg/hr、スクリー回転数を100rpm、ベント真空度を30Torrとした。このペレット化したポリアセタール樹脂組成物を80℃で5時間乾燥した後、耐モールドデポジット性と成形品表面外観性の評価を行った。組成を表14に、評価結果を表20に示した。

【0078】

【表19】

表14

比較例	ポリアセタール樹脂		トリアジン誘導体(B)		トリアジン誘導体とシアヌール酸からなる化合物(C)	
	樹脂	重量部	種類	重量部	種類	重量部
1	a-1	100	b-1	0.3	—	—
2	a-1	100	—	—	c-3	0.3

【0079】

\* \* 【表20】

表20

比較例	耐モールドデポジット性		成形品表面外観性	
	シリンダー温度:200℃	シリンダー温度:230℃	ゲート部のフローマーク	アニール後の表面外観性
1	3	5	4	5
2	5	5	5	3

【0080】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、耐モールドデポジット性と成形品の表面外観性を改良し、且つ同時に耐熱エージング性にも優れていることか

ら、耐熱性を要求される分野、例えば自動車の外装部品、エンジン周りなどの部品に好適に用いることができ、また生産性も良好であることから、産業上大いに有用である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: hole - punched over text

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)